

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-208402

(P2002-208402A)

(43) 公開日 平成14年7月26日 (2002.7.26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	5 H 0 2 9
4/02		4/02	D 5 H 0 5 0
4/04		4/04	A
4/62		4/62	Z
10/40		10/40	Z
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-2415(P2001-2415)

(22) 出願日 平成13年1月10日 (2001.1.10)

(71) 出願人 000000284

大阪瓦斯株式会社

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

(72) 発明者 徳満 勝久

大阪府大阪市中央区平野町四丁目1番2号

大阪瓦斯株式会社内

(74) 代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外8名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用炭素質負極材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い放電容量とサイクル劣化の少ないリチウム二次電池負極用材料、その製造方法、およびこの負極材料を用いたリチウム二次電池を提供することを主な目的とする。

【解決手段】 リチウム二次電池用炭素質材料の製造方法であって、(i)酸性雰囲気中において、炭素材料表面を酸化して賦活する工程、(ii) 賦活された炭素材料粒子を下記金属成分(a)～(c)から選ばれる少なくとも1種を含むpH調整された溶媒に含浸して、金属成分を担持させることにより、炭素-金属複合体を得る工程、および(ii)得られた炭素-金属複合体を加熱処理する工程を含むことを特徴とする方法；(a) リチウムと合金を形成することができる金属、(b) リチウムと合金を形成できる金属を含む合金1種、および(c) リチウムと合金を形成することができる金属の化合物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】リチウム二次電池用炭素質材の製造方法であって、(i)酸性雰囲気中において、炭素粒子表面を酸化して賦活する工程、(ii) 賦活された炭素粒子を下記金属成分(a)～(c)から選ばれる少なくとも1種を含むpH調整された溶媒に含浸して、金属成分を担持させることにより、炭素-金属複合体を得る工程、および(iii)得られた炭素-金属複合体を加熱処理する工程を含むことを特徴とする方法；(a) リチウムと合金を形成することができる金属、(b) リチウムと合金を形成できる金属を含む合金、および(c) リチウムと合金を形成することができる金属の化合物。

【請求項2】リチウムと合金を形成することができる金属が、Sn、Ca、Sr、Ba、Ir、Ag、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Ti、Si、Pb、Sb、BiおよびTeから選択される金属である請求項1に記載の方法。

【請求項3】表面賦活した炭素粒子重量に対する金属成分(a)～(c)の少なくとも1種の担持比率が、5～50重量％である請求項1に記載の方法。

【請求項4】表面賦活された炭素粒子を浸漬する溶媒のpHを3～7に保持する請求項1に記載の方法。

【請求項5】金属成分(a)～(c)の少なくとも1種を担持した表面賦活炭素粒子の加熱処理を不活性雰囲気中、窒素雰囲気中または酸化性雰囲気中800℃以下の温度で行う請求項1に記載の方法。

【請求項6】請求項1～5に記載のいずれかの方法により得られたリチウム二次電池用炭素質負極材料。

【請求項7】請求項6に記載のリチウム二次電池用炭素質負極材料を用いるリチウム二次電池用炭素質負極。

【請求項8】請求項7に記載のリチウム二次電池用炭素質負極を用いるリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム二次電池用炭素-金属複合炭素質材料およびその製造方法、リチウム二次電池用負極およびリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化、薄型化、軽量化が進む中で、電子機器の電源用の電池として、また電子機器のバックアップ用電池として、高エネルギー密度で充電でき、高効率で放電できるリチウム二次電池が注目を集めている。また、リチウムは、環境に与える影響が少なく、安全性が高いことから、リチウム二次電池は、電気自動車の動力源として、さらに分散型の電力貯蔵用電池としての開発も行われている。

【0003】従来の典型的なリチウム二次電池は、負極活物質として炭素材を用い、電池の充電時にリチウムをイオン状態で炭素材中に挿入（インターカレーション）し、放電時にはリチウムをイオンとして放出（デインターカレーション）するという“ロッキングチェアー型”

の電池構成を採用している。しかしながら、炭素材に対するリチウムイオンの挿入量を高めることは困難であり、二次電池としての充放電容量を高めることができないという問題がある。たとえば、黒鉛を炭素質材料として用いると、リチウム金属は LiC_6 の組成となり、この物質の理論充放電容量は、372Ah/kgである。これは、リチウム金属の理論充放電容量3860Ah/kg（リチウムベース）の1/10以下と低い。

【0004】充放電容量を改善するために、非晶部の割合の多い炭素材料を用いる場合には、400Ah/kg以上の充放電容量が可能であるとされている。しかしながら、このような炭素材料は、導電性が低いために、過電圧が大きく、早い充放電速度での容量維持率（高レート性能）が低い値を示す。

【0005】一方、今日のように種々の炭素材料が負極に使用される以前には、リチウム金属およびリチウム合金の研究が精力的に行われていた。リチウム金属を負極材料として使用する場合には、充放電時にデンドライトが生成するという問題があり、現状のままでは使用することができない。また、リチウム合金については、充放電に伴うリチウムの出入りにより、合金の結晶構造が大きく変化するので、膨張・収縮に伴う体積変化に起因して、充放電サイクルが100回程度で電極性能が劣化するという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、高い放電容量とサイクル劣化の少ないリチウム二次電池負極用材料、その製造方法、およびこの負極材料を用いたリチウム二次電池を提供することを主な目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記のような課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、表面酸化により賦活した炭素粒子の表面に、(a) リチウムと合金を形成することができる金属、(b) リチウムと合金を形成できる金属を含む2種以上の元素からなる合金、および(c) リチウムと合金を形成することができる金属の酸化物、窒化物およびその他の化合物からなる群から選ばれた金属材料の少なくとも1種を担持ないし含有する炭素質材料が、高い放電容量を有すること、また、担持される金属粒子の粒径は1μm以下であると同時に金属結晶がアモルファス化されることにより、サイクル特性が向上することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち、本発明は、下記のリチウム二次電池用炭素質負極材料、その製造方法、リチウム二次電池負極およびリチウム二次電池を提供するものである。

1. リチウム二次電池用炭素質材料の製造方法であって、(i)酸性雰囲気中において、炭素材料表面を酸化して賦活する工程、(ii) 賦活された炭素材料粒子を下記

金属成分(a)~(c)から選ばれる少なくとも1種を含むpH調整された溶媒に含浸して、金属成分を担持させることにより、炭素-金属複合体を得る工程、および(iii)得られた炭素-金属複合体を加熱処理する工程を含むことを特徴とする方法；(a)リチウムと合金を形成することができる金属、(b)リチウムと合金を形成できる金属を含む合金1種、および(c)リチウムと合金を形成することができる金属の化合物。

2. リチウムと合金を形成することができる金属が、S、n、Ca、Sr、Ba、Ir、Ag、Cd、Hg、B、Al、Ga、In、Ti、Si、Pb、Sb、BiおよびTeから選択される金属である上記項1に記載の方法。

3. 表面賦活した炭素粒子重量に対する金属成分(a)~(c)の少なくとも1種の担持比率が、5~50重量%である上記項1に記載の方法。

4. 表面賦活された炭素粒子を浸漬する溶媒のpHを3~7に保持する上記項1に記載の方法。

5. 金属成分(a)~(c)の少なくとも1種を担持した表面賦活炭素粒子の加熱処理を不活性雰囲気中、窒素雰囲気中または酸化性雰囲気中800℃以下の温度で行う上記項1に記載の方法。

6. 上記項1~5に記載のいずれかの方法により得られたリチウム二次電池用炭素質負極材料。

7. 上記項6に記載のリチウム二次電池用炭素質負極材料を用いるリチウム二次電池用炭素質負極。

8. 上記項7に記載のリチウム二次電池用炭素質負極を用いるリチウム二次電池。

【0009】

【発明の実施の形態】A 負極材料

本発明では、酸化処理することにより、賦活した炭素材料表面に、(a)リチウムと合金を形成することができる金属、(b)リチウムと合金を形成できる金属を含む2種以上の元素からなる合金、および(c)リチウムと合金を形成することができる金属の酸化物、窒化物およびその他の化合物からなる群から選ばれる金属成分の少なくとも1種を担持ないし含有する炭素質材料をリチウム二次電池用炭素質負極材として使用する。

【0010】炭素材料としては、人造黒鉛、天然黒鉛、黒鉛化炭素繊維、コークスなどの粒子を使用する。炭素材料の粒子径は、通常100μm以下程度であり、より好ましくは50~10μm程度である。また、炭素材料粒子は、賦活のための酸化処理前には粒子状である必要はない。例えば、石油あるいは石炭系ピッチなどを紡糸することにより繊維状に調製した炭素質材料を賦活処理した後、粉碎して用いることもできる。

【0011】なお、本明細書において、炭素材料粒子の平均粒径とは、乾式レーザー回折測定法により得られた体積粒度分布における中心粒径を意味する。また、比表面積は、BET法により測定した数値を示す。

【0012】炭素材料の表面酸化処理手法には、特に制

限はなく、公知の方法を採用することができる。より具体的には、(a)硝酸、塩酸、硫酸あるいはこれらの混合物、更にはこれらを水、エタノールなどの溶媒中で希釈した溶液中に炭素材料を浸漬し、保持する方法、(b)炭素材料を水蒸気、二酸化炭素、酸素あるいはこれらの混合物あるいはこれらのガスを窒素などの不活性ガスで希釈したガスなどからなる雰囲気中100~500℃程度で保持する方法、(c)炭素材料を水酸化アルカリと混合して活性化温度に加熱処理する方法などが例示される。

10 【0013】リチウムと合金を形成する金属としては、例えば、IIA族元素(例えば、Ca、Sr、Ba)、VIIIB族元素(例えば、Ir)、IB族元素(例えば、Ag)、IIB族元素(例えば、Cd、Hg)、IIIB族元素(例えば、B、Al、Ga、In、Ti)、IVB族元素(例えば、Sn)、VIB族元素(例えば、Sb、Bi)、VIB族元素(例えば、Te)などが挙げられる。これらの元素は単独で、あるいは2種以上を使用することができる。また、これらの元素は、化合物の形態であっても良い。具体的には、リチウムと合金を形成する金属の炭化物、窒化物、有機酸塩(例えば、酢酸塩)、無機酸塩(例えば、塩化物、炭酸塩、硝酸塩)などの形態で使用することができる。本明細書中では、上記の元素および化合物を「金属成分」と表記する場合がある。なお、本明細書中の元素の「族」表示は、「岩波理化学辞典；第4版」中の「元素の周期表(短周期型)」による。

【0014】表面を賦活した炭素粒子に対する金属成分の使用量を調節することにより、炭素粒子表面に担持ないし含有されたリチウムと合金を形成する元素の含有量を制御することができる。最終的な歩留まりを考慮して、炭素重量に対し、リチウムと合金を形成する金属成分の比率を5~50重量%となるように調節することができる。

【0015】炭素材料粒子表面に対する金属成分の担持方法としては、リチウムと合金を形成し得る金属成分の少なくとも1種を含む適当な溶媒に、炭素材料粒子を浸漬することにより、これらの金属成分を担持した炭素材料を調製する。例えば、リチウムと合金を形成する金属としてSnを使用する場合には、所定量の炭素材料粒子と二塩化スズ二水和物を含む水あるいはエタノールに炭素材料粒子を浸漬することにより、炭素材料粒子にSnを含浸・担持させることができる。

【0016】炭素材料粒子表面に対する金属成分の担持処理に際しては、金属成分を含有する溶媒のpHを3~7の範囲内に保持する必要がある。その理由は、以下の通りである。溶媒に溶解した二塩化スズ二水和物などの、リチウムと合金を形成し得る金属を含む塩化物などは、pH値7以下において、界面動電位は正の値を示す。一方、表面賦活(酸化)した炭素材料粒子の界面動電位は、pH3以上において、負の値を示す。本発明による担持処理における様に、液体と固体との間に相対的運動が生じる

場合には、固着相は固体と一緒に動くので、界面動電現象を支配するのは、固着相と液体内部の電位であり、これを界面動電位（ゼータ電位）という（岩波理化学辞典；第4版p201、「界面動電位」の項目参照）。従って、金属を含有する溶液において、pHを3〜7の範囲に保持すると、界面動電位差により、表面賦活（酸化）された炭素材料粒子の表面に非常に微細な金属成分を有効且つ定量的に担持することができる。

【0017】次いで、上記の様に所定重量比に調整された金属担持炭素複合材料を、不活性雰囲気中、窒素雰囲気中あるいは酸化性雰囲気中で熱処理することにより、雰囲気組成に対応して、リチウムと合金を形成できる金属、この金属を含む2種以上の元素からなる合金或いは金属の化合物（酸化物、窒化物など）を炭素材料粒子表面に担持させることができる。熱処理温度は、金属成分の種類などにより異なるが、例えば、100〜1000℃程度、より好ましくは200〜800℃程度である。

【0018】本発明による金属担持炭素複合材料は、上記の処理により担持される金属の粒径が1μm以下であるという特性を有している。

リチウム二次電池用負極

本発明による炭素質負極材料は、常法に従って、リチウム二次電池用負極の構成材料として使用することができる。すなわち、本発明の炭素質負極材料を常法に従って必要に応じて端子と組み合わせて成形することにより、任意の形状のリチウム二次電池用負極を得ることができる。

【0019】本発明による炭素質負極材料は、常法に従って、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどの樹脂の分散液と混合することにより、ペースト状として用いることもできる。樹脂の混合量については、特に限定はないが、通常、炭素質負極材料100重量部に対して、例えば、下限量は通常3重量部以上、好ましくは5重量部以上であり、上限量は通常30重量部以下、より好ましくは20重量部以下である。分散液の溶媒としては、例えば、この分野における公知の溶媒であるN-メチルピロリドンなどの有機溶媒を用いることができる。また、負極材料に対し、導電材として公知の炭素質材料を1〜30重量%程度添加して構成した負極を用いることにより、電極としての導電性を向上させることができ、更に放電容量とサイクル特性を向上させることができる。この様な添加炭素質材料としては、アセチレンブラック、サーマルブラック、フアーネスブラックなどのカーボンブラックが例示される。これらは、単独で使用しても良く、あるいは2種以上を併用しても良い。

リチウム二次電池

本発明によるリチウム二次電池用負極を構成要素として用いることにより、充放電容量が大きく、サイクル特性が良好なリチウム二次電池を作製することができる。具体的には、上記の様に得られる本発明の負極を構成

要素の一部とし、正極、電解質（電解液）などの他の構成要素と組み合わせて、常法により、リチウム二次電池を作製することができる。正極活性物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 などを使用することができる。

【0020】有機溶媒に電解質を溶解させた電解液を用いることにより、常法に従って、非水系リチウム二次電池を作製することができる。電解質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiCl 、 LiI などの溶媒和しにくいアニオンを生成する塩を用いることができる。

【0021】有機溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、スルホラン、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジエチレングリコール、ジメチルエーテルなどの非プロトン性溶媒を単独で又は2種類以上の混合溶媒として用いることができる。

【0022】リチウム二次電池を製造する場合には、上記の負極材料、正極材料、および電解液とともに、通常使用される多孔質ポリプロピレン製不織布をはじめとするポリオレフィン系の多孔質膜のセパレータ、集電体、ガスケット、封口板、ケースなどの電池構成要素を使用して、常法に従って、円筒型、角型、ボタン型などの任意形態のリチウム二次電池を作製することができる。

【0023】

【発明の効果】本発明によれば、リチウムと合金を形成する金属微粒子が、表面賦活（酸化）された基材炭素材料の粒子表面に均一に分散した炭素材料を製造することができる。この様な炭素材料は、リチウム二次電池用炭素質負極材料として優れた特性を有する。従って、本発明によれば、充放電容量が大きく且つサイクル特性が良好なリチウム二次電池を得ることができる。

【0024】

【実施例】以下、実施例により本発明をより具体的に説明する。

実施例1

*金属担持炭素複合材料の調製

20%硝酸水溶液1200mlに人造黒鉛粒子（平均粒子径約21μm）32gを加え、100℃で10時間にわたり酸化処理した。その後、水およびアセトンを交互に使用して繰り返し洗浄し（それぞれ2回）、120℃で乾燥し、表面賦活（酸化）した炭素粒子材料を得た。

【0025】次いで、二塩化スズ二水和物12gを少量の塩酸に溶解し、さらに水を加えて、透明溶液とした。この透明溶液に上記で表面賦活（酸化）処理した炭素粒子材料21gを加え（炭素重量に対するスズの重量比は、30%）、攪拌しながらpH=5となるようにアンモニア水を添

加して調整した。

【0026】について、上記の溶液をろ過し、洗浄して、110℃で乾燥し、さらに引き続いて減圧下に加熱乾燥することにより、金属担持炭素複合粒子材料を得た。

【0027】得られた複合粒子材料を窒素雰囲気中10℃/分の昇温速度で600℃まで昇温し、同温度で1時間保持した後、室温まで冷却した。

*炭素極（作用極）の作成

上記で得られた金属担持炭素複合粒子材料92重量部とPVdf（アルドリッチケミカル社製）8重量部とを混合し、液相で均一に攪拌することにより、ペースト状とした。得られたペースト状混合物をドクターブレードを用いて銅箔に塗布し、乾燥し、圧着させることにより、炭素極を作製した後、200℃で6時間真空乾燥した。

*試験セルの組立

上記で得られた炭素極を1cm²の大きさに切り出したものに対して、対極として充分量のリチウム金属を使用した。また、電解液として1mol/lの濃度にLiClO₄を溶解させたプロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶媒（体積比1:1:2）を用い、セパレータとしてポリプロピレン不織布を用いて、リチウム二次電池を作製した。

*電極特性の測定

得られたリチウム二次電池の充放電特性を測定した。

【0028】充電は、1.0mA/cm²の定電流により1mVまで充電を行った後、1mVの電位に保持することにより行い、充電時間は充電開始直後から12時間とした。放電は、1.0mA/cm²の定電流で、2Vまで放電させた。放電容量および効率、カット電圧が1.3Vの時の容量および効率を測定した。得られた測定結果を表1に示す。

実施例2

10 実施例3

二塩化スズ二水和物20g（炭素重量に対するスズの重量比は、30%）を用いた以外は実施例1と同様の手法により、負極材粉末および負極を調製し、実施例1と同じ条件で電極特性の測定を行った。

比較例1

人造黒鉛粒子に対し表面酸化処理を行わない以外は実施例1と同様にして、負極材粉末および負極を調製し、実施例1と同じ条件で電極特性の測定を行った。

比較例2

20 二塩化スズ二水和物28g（炭素重量に対するスズの重量比は、30%）を用いた以外は実施例1と同様の手法により、負極材粉末および負極を調製し、実施例1と同じ条件で電極特性の測定を行った。

比較例3

実施例1において、熱処理温度を1000℃とした以外は実施例1と同様の手法により、負極材粉末および負極を調製し、実施例1と同じ条件で電極特性の測定を行った。

【0029】実施例1～3および比較例1～3の結果を、表1にまとめて示す。

30 【0030】

* 【表1】

	Sn含有率 (重量%)	初回放電容量 (mAh/g)	初回放電 効率 (%)	20回後放電容量 (mAh/g)
実施例 1	30.1	469.0	64.4	443.5
実施例 2	30.1	462.5	65.8	431.6
実施例 3	50.1	521.5	58.4	468.8
比較例 1	30.1	342.5	86.3	341.0
比較例 2	70.1	595.0	34.9	388.5
比較例 3	30.1	375.5	82.3	332.5

【0031】表1に示す結果から、本発明による負極材料は、放電容量が大きく、サイクル劣化が少ないことが

明らかである。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL06 AL07
AL08 AM03 AM04 AM05 AM07
CJ02 CJ13 CJ14 CJ28 HJ01
HJ10 HJ14
5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CA09
CB07 CB08 CB09 DA03 GA02
GA13 GA15 GA27 HA01 HA10
HA14

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.